

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14. 7. 2004

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 9 ]

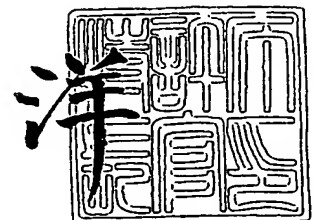
出 願 人            積 水 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   8 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P01465  
【提出日】 平成15年11月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 59/62  
G02F 1/1341  
G02F 1/133

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 尾山 雄一

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 渡邊 貴志

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 山本 拓也

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 谷川 満

【特許出願人】  
【識別番号】 000002174  
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-165410  
【出願日】 平成15年 6月10日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005083  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

分子量が 500 以上のアルコキシシラン化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子用硬化性樹脂組成物。

**【請求項 2】**

分子量が 200 以上であり、かつ、水素結合性官能基価が  $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  であるアルコキシシラン化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子用硬化性樹脂組成物。

**【請求項 3】**

アルコキシシラン化合物は、重合性官能基及び／又は反応性官能基を少なくとも一つ以上有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物。

**【請求項 4】**

重合性官能基及び／又は反応性官能基は、エポキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1、2、3 又は 4 記載の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

**【請求項 6】**

請求項 1、2、3 又は 4 記載の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とする液晶表示素子用封口剤。

**【請求項 7】**

請求項 1、2、3 又は 4 記載の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含むことを特徴とする液晶表示素子用上下導通材料。

**【請求項 8】**

請求項 5 記載の液晶表示素子用シール剤、請求項 6 記載の液晶表示素子用封口剤、及び請求項 7 記載の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** 液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料及び液晶表示素子

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、接着性、耐湿接着性、液晶非汚染性に優れた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子に関し、更に詳細には、本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の成分が液晶材料中に溶出して液晶汚染を引き起こすことがないため、特に滴下工法による液晶表示素子の製造に最適な液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、液晶表示素子をはじめとする電子機器、電子部品等にはますます高性能、高品位であることが求められている。

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

**【0003】**

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スペーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

**【0004】**

また、近年、光硬化熱硬化併用型シール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により長方形のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示素子の製造方法の主流となると期待されている。

**【0005】**

従来の液晶表示素子用シール剤として用いられる硬化性樹脂組成物としては、例えば、特許文献1に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の部分（メタ）アクリル化物を主成分とする接着剤が開示されている。また、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5等が開示されており、特許文献6には、（メタ）アクリル酸エステル樹脂を主成分とするものが開示されている。

**【0006】**

このような液晶表示素子用硬化性樹脂組成物には、通常、アルコキシシラン化合物が接着助剤として配合されている。アルコキシシラン化合物は主にシール剤と表示素子基板とをより良好に接着し、更に表示素子の湿潤下における信頼性を強化するため用いられるものである。しかしながら、従来の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤では、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメト

キシシラン等のアルコキシシラン化合物が液晶中に放出され液晶を汚染することにより液晶の配向が乱れたり、液晶表示素子の電圧保持率の経時低下を引き起こしたりすることがあるという問題があった。とりわけ、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合には、硬化前の液晶表示素子用シール剤が液晶に接触する機会があることから、アルコキシシラン化合物による液晶の汚染が顕著であった。また、シール剤と同様の硬化性樹脂組成物を用いて上下導通材料とした場合にも、シール剤と同様の問題があった。

#### 【0007】

【特許文献1】特開平6-160872号公報

【特許文献2】特開平1-243029号公報

【特許文献3】特開平7-13173号公報

【特許文献4】特開平7-13174号公報

【特許文献5】特開平7-13175号公報

【特許文献6】特開平7-13174号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、接着性、耐湿接着性、液晶非汚染性に優れた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子、更に詳細には、本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の成分が液晶材料中に溶出して液晶汚染を引き起こすことがないため、特に滴下工法による液晶表示素子の製造に最適な液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明1は、分子量が500以上のアルコキシシラン化合物を含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組成物である。

#### 【0010】

本発明2は、分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物を含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

#### 【0011】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、アルコキシシラン化合物を含有する。上記アルコキシシラン化合物とは、下記一般式(1)により表される化合物である。

#### 【0012】

#### 【化1】



#### 【0013】

式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 以降はそれぞれ独立しており、構造としては、炭化水素基、水素が挙げられるがより好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基である。また、 $n$ は1～3の整数である。

#### 【0014】

上記アルコキシシラン化合物は、重合性官能基及び／又は反応性官能基を少なくとも一つ以上有することが好ましい。上記重合性官能基、反応性官能基としては、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性の重合性官能基又は活性水素と反応する反応性官能基であれば特に限定されない。

上記重合性官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ

基、ビニル基等が挙げられる。上記活性水素と反応する反応性官能基としては、例えば、イソシアネート基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基等が挙げられる。なかでも、一般的なシール剤硬化成分と共に硬化し、より液晶に対して溶けにくくなりやすいことから、エポキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種が好適である。

#### 【0015】

本発明1の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、上記アルコキシシラン化合物のなかでも、分子量が500以上のものを含有する。

本発明者らは、鋭意検討の結果、一定以上の分子量を有するアルコキシシラン化合物を用いれば、接着性、耐湿接着性等の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等に必要な諸性能を発現させると同時に、従来の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等で問題となっていた接着助剤に起因する液晶汚染を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0016】

このような分子量が500以上のアルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、N-トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2, -テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2, -テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、ビス[(3-メチルジメトキシシリル)プロピル]ポリプロピレンオキシド、ビス(ペンタンジオネート)チタン-O, O'-ビス(オキシエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、例えば、チッソ社製、荒川化学社製(「コンポセランE200」)等の市販のものを用いてもよいし、反応性基及び/又は重合性基を有するアルコキシシランより合成してもよい。これらのアルコキシシラン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0017】

本発明2の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、上記アルコキシシラン化合物のなかでも、分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるものを含有する。

本発明者らは、鋭意検討の結果、一定以上の分子量を有し、高極性の官能基が分子中に導入されたアルコキシシラン化合物を用いれば、接着性、耐湿接着性等の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等に必要な諸性能を発現させると同時に、従来の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等で問題となっていた接着助剤に起因する液晶汚染を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、上記水素結合性官能基価は、下記式(2)により算出することができる。

#### 【0018】

##### 【数1】

水素結合性官能基価 (mol/g) = 1分子中の水素結合性官能基の数/分子量

#### 【0019】

上記アルコキシシラン化合物中の水素結合性官能基としては-NH<sub>2</sub>基を除く水素結合性を有する官能基又は残基等であれば特に限定されず、例えば、-OH基、-SH基、-NHR基(Rは、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、又は、これらの誘導体を表す)、-COOH基、-NHOH基等の官能基、また分子内に存在する-NHCO-、-NH-、-CONHCO-、-NH-NH-等の残基が挙げられる。

#### 【0020】

このような分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、N-3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン

、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]尿素、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、3-(2,4-ジニトロフェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、N-(ヒドロキシエチル)-N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシプロポキシ)ジフェニルケトン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、O-(メタクリロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-1-フェニルエチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレア、O-(プロパルギロキシ)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、(3-トリエトキシシリルプロピル)- $\epsilon$ -ブチルカルバメート、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミド、(S)-N-トリエトキシシリルプロピル-O-メントカルバメート、3-(トリエトキシシリルプロピル)-p-ニトロベンズアミド、N-(トリエトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン、N-トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、N-トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、N-[5-(トリメトキシシリル)-2-アザ-1-オキソ-ペンチル]カプロラクタム、O-(ビニロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン等が挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、例えば、チッソ社製等の市販のものを用いてもよい。

#### 【0021】

また、これらのアルコキシシラン化合物は、 $\text{NH}_2$ 基、 $\text{NCO}$ 基、アクリロイル基、エポキシ基等の反応性の官能基を有する市販のアルコキシシラン等から合成することもできる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランとカレンズMOI(昭和電工社製)との等量反応物、3-アミノプロピルトリメトキシシランとエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)との等量反応物、3-アミノプロピルトリメトキシシランと3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル樹脂との等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル樹脂との等量反応物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとの等量反応物等が挙げられる。

これらのアルコキシシラン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0022】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を主成分として、上記アルコキシシラン化合物を含有するものである。

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物中における上記アルコキシシラン化合物の配合量の好ましい下限は硬化性樹脂に対して0.1重量部、好ましい上限は20重量部である。0.1重量部未満であると、接着強度や耐水性の機能を十分に発揮できないことがあり、20重量部を超えると、硬化性等の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物としての基本機能を損なうおそれがある。

#### 【0023】

上記硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステル、エチレン誘導体、スチレン誘導体等が挙げられる。なかでも、速やかに反応が進行し接着性が良好であることからエポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸エステルが好適である。

なお、本明細書において(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメ

タクリル酸エステルを意味する。

【0024】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、エピコート 828（ジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピコート 806（ジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂、エピコート 152（ジャパンエポキシレジン社製）等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート 180S65（ジャパンエポキシレジン社製）等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート YX-400（ジャパンエポキシレジン社製）等のビフェニル型エポキシ樹脂、エピクロン HP-4032（大日本インキ化学工業社製）等のナフタレン型エポキシ樹脂、エピクロン EXA-7120（大日本インキ化学工業社製）等のカテコール型エポキシ樹脂、EP-4000S（旭電化工業社製）等の PO 付加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0025】

上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、ウレタン結合を有するウレタン（メタ）アクリル酸、グリシジル基を有する化合物と（メタ）アクリル酸とから誘導されたエポキシ（メタ）アクリル酸エステル樹脂等が挙げられる。

上記ウレタン（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートとアクリル酸、ヒドロキシエチルアクリル酸エステル樹脂等のイソシアネートと付加反応する反応性化合物との誘導体が挙げられる。これらの誘導体はカプロラクトンやポリオール等で鎖延長させてもよい。これらのうち市販品としては、例えば、U-122P、U-340P、U-4HA、U-1084A（いずれも新中村化学工業社製）、KRM7595、KRM7610、KRM7619（いずれもダイセルユーシービー社製）等が挙げられる。

【0026】

上記エポキシ（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂やプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とから誘導されたエポキシ（メタ）アクリル酸エステル樹脂等が挙げられる。これらのうち市販品としては、例えば、EA-1020、EA-6320、EA-5520（いずれも新中村化学工業社製）、エポキシエステル 70PA、エポキシエステル 3002A（いずれも共栄社化学社製）等が挙げられる。

【0027】

その他の（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、（ポリ）エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリル酸エステル樹脂、ペンタエリストールトリアクリル酸エステル樹脂、グリセリンジメタクリレート等が挙げられる。

【0028】

上記硬化性樹脂としては、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基等、2 種以上の異なる官能基を分子中に有する樹脂も好適である。このような硬化性樹脂は、光によっても熱によっても硬化する性質を付与することができ、特に滴下工法により液晶表示素子を製造する場合には好適である。

【0029】

上記エポキシ基と（メタ）アクリロイル基とを 1 分子中に有する化合物のうち市販品としては、例えば、UVAC1561（ダイセルユーシービー社製）等の部分（メタ）アクリレート化エポキシ樹脂が挙げられる。また、市販品以外にも上記エポキシ樹脂のエポキシ基の一部分を常法に従って塩基性触媒の存在下（メタ）アクリル酸と反応させることにより得られる樹脂；2 官能以上のイソシアネート 1 mol に水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーを 1/2 mol、続いてグリシドールを 1/2 mol 反応させて得られる樹脂；イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートにグリシドールを反応させて得られ



る樹脂等が挙げられる。

#### 【0030】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、ラジカル開始剤を含有してもよい。上記ラジカル開始剤としては、光及び／又は熱によってラジカルを発生させる化合物であれば特に限定されない。

上記熱によってラジカルを発生するラジカル開始剤としては、例えば、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記光によってラジカルを発生するラジカル開始剤としては、例えば、アセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、チオキサントン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、ベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられる。これらのラジカル開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0031】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物における上記ラジカル開始剤の含有量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して 0. 1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。0. 1 重量部未満であると、硬化が不十分になることがあり、10 重量部を超えると、ラジカル開始剤が残存して液晶を汚染するおそれがある。より好ましい下限は 1 重量部、より好ましい上限は 5 重量部である。

#### 【0032】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、硬化剤を含有してもよい。上記硬化剤としては特に限定されず、例えば、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が挙げられる。

上記アミン化合物とは、分子中に 1 個以上の 1～3 級のアミノ基を有する化合物のことをいい、例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン；2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；2-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン化合物；セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物；ジシアンジアミド等が挙げられる。また、味の素ファインテクノ社より市販されている、アミキュア PN-23、アミキュア MY-24 等のアミンアダクト類も用いることができる。

上記多価フェノール系化合物としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社より市販されているエピキュア 170、エピキュア YL 6065 等のポリフェノール化合物；エピキュア MP 402 FPI 等のノボラック型フェノール樹脂等が挙げられる。

上記酸無水物としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社より市販されているエピキュア YH-306、YH-307 等が挙げられる。

これらの硬化剤は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、硬化性樹脂と混合した場合の低温硬化性、ポットライフが優れていることから固体アミン化合物がより好適である。

#### 【0033】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物における上記硬化剤の含有量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して 0. 1 重量部、好ましい上限は 100 重量部である。0. 1 重量部未満であると、硬化が不十分になることがあり、100 重量部を超えると、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の保存安定性が劣るおそれがある。より好ましい下限は 1 重量部、より好ましい上限は 50 重量部である。

#### 【0034】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、更に必要に応じて、チクソトロピー性を調整する揺変剤、ギャップ調整剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、フィラー等の充

填剤等を含むしてもよい。

【0035】

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物は、接着助剤として一定以上の分子量を有し、高極性の官能基が分子中に導入されたアルコキシシラン化合物を含むことにより、接着性、耐湿接着性等の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等に必要なる諸性能はもちろん、従来の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いたシール剤等で問題となっていた接着助剤に起因する液晶汚染を生じることがない。とりわけ、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に好適である。

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子用封口剤もまた、本発明の1つである。

【0036】

また、液晶表示素子には、一般的に、2枚の透明基板上の対向する電極間を上下導通させるために、上下導通材料が使用されている。上記上下導通材料は通常、硬化性樹脂組成物に導電性微粒子が含有されて構成されている。

本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含む液晶表示素子用上下導通材料もまた、本発明の1つである。

【0037】

上記導電性微粒子としては特に限定されず、例えば、金属微粒子；樹脂基材微粒子に金属メッキを施したもの（以下、金属メッキ微粒子という）；樹脂基材微粒子に金属メッキを施した後樹脂等で被覆したもの（以下、被覆金属メッキ微粒子という）；更にこれらの金属微粒子、金属メッキ微粒子、被覆金属メッキ微粒子で表面に突起を有するもの等が挙げられる。なかでも、樹脂組成物中への均一分散性や導電性に優れることから、金メッキを施した金属メッキ微粒子や被覆金属メッキ微粒子が好ましい。

【0038】

上記導電性微粒子の、上記液晶表示素子用硬化性樹脂組成物100重量部に対する配合量の好ましい下限は0.2重量部、好ましい上限は5重量部である。

【0039】

本発明の液晶表示素子用上下導通材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、上記導電性微粒子等を所定の配合量となるように配合し、真空遊星式攪拌装置等で混合する方法等が挙げられる。

【0040】

本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いれば、容易に液晶表示素子を製造することができ、得られる液晶表示素子は、接着助剤に起因する液晶の配向の乱れや電圧保持率の低下等が認められない。

本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなる液晶表示素子も本発明の一つである。

【0041】

本発明の液晶表示素子の製造方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の透明電極付きの2枚の透明基板（無機ガラス又はプラスチック板）の何れか一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤を液晶注入口が解放された所定のパターンとなるように塗布する。塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。更に、もう一方の透明基板に、本発明の液晶表示素子用上下導通材料を所定の電極上に塗布する。塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。なお、上下導通材料を用いる代わりにシール剤に導電性微粒子を含むさせ、上下導通を図ることも可能である。次いで、上記2枚の透明基板をスペーサーを介して対向させ、位置合わせを行いながら重ね合わせる。その後、透明基板のシール部及び上下導通材料部に紫外線を照射して仮留めし、更に100～200℃のオーブ

ン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させる。最後に液晶注入口より液晶を注入し、本発明の液晶表示素子用封口剤を用いて注入口を塞ぎ、液晶表示素子を作製する。

#### 【0042】

また、滴下工法による液晶表示素子の製造方法としては、例えば、ITO薄膜等の透明電極付きの2枚の透明基板（無機ガラス又はプラスチック板）の何れか一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長形状のシールパターンを形成する。更に、もう一方の透明基板に、本発明の液晶表示素子用上下導通材料をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により所定の電極上に上下導通用パターンを形成する。なお、上下導通材料を用いる代わりにシール剤に導電性微粒子を含有させ、上下導通を図ることも可能である。続いて、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を上下導通材料未硬化の状態で重ねあわせ、シール部及び上下導通材料部に紫外線を照射する。その後、液晶アニール時に熱硬化させ、液晶表示素子を作製する方法が挙げられる。

#### 【発明の効果】

#### 【0043】

本発明によれば、接着性、耐湿接着性、液晶非汚染性に優れた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子、更に詳細には、本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の成分が液晶材料中に溶出して液晶汚染を引き起こすことがないため、特に滴下工法による液晶表示素子の製造に最適な液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子を提供できる。

#### 【実施例】

#### 【0044】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0045】

##### （実施例1）

硬化性樹脂として、部分アクリレート化エポキシ樹脂（ダイセルユーシービー社製、UVAC1561）70重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、エピクロン830S）30重量部、充填剤として球状シリカ（アドマファイン社製、SO-C1）20重量部、硬化剤としてアミキュアVDH（味の素ファインテクノ社製）40重量部、光ラジカル開始剤としてイルガキュア907（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）3重量部からなる組成物を均一な液となるように混合し、硬化性樹脂組成物原液を得た。

得られた硬化性樹脂組成物原液100重量部に、コンポセランE200（荒川化学社製 平均分子量560）5重量部を混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

#### 【0046】

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤として液晶表示素子を作製した。

即ち、2枚の透明電極付き透明基板の一方に、液晶表示素子用シール剤を長方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。続いて、液晶（チッソ社製、JC-5004LA）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明基板を重ね合わせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を50mW/cm<sup>2</sup>の強度で120秒照射した。その後液晶アニールを120℃、1時間行い同時に液晶表示素子用シール剤を熱硬化させて液晶表示素子を得た。

#### 【0047】

##### （実施例2）

3-イソシアナートトリメトキシシラン1molとエピクロンEXA-7120（大日

本インキ化学工業社製) 1 mol とを錫触媒存在下 70℃、12 時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は、約 655 であった。

得られたアルコキシシラン化合物 5 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0048】

##### (実施例 3)

実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に対して、N-1-フェニルエチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレア (分子量 349.5、水素結合性官能基価  $5.72 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ) 5 重量部を混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0049】

##### (実施例 4)

3-アミノプロピルトリメトキシシラン 1 mol と 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 mol とを、70℃、12 時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約 413、水素結合性官能基価は  $2.42 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  であった。

得られたアルコキシシラン化合物 5 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0050】

##### (実施例 5)

3-アミノプロピルトリメトキシシラン 1 mol と カレンズ MOI 1 mol とを 12 時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約 334、水素結合性官能基価は  $2.99 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  であった。

得られたアルコキシシラン化合物 5 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0051】

##### (実施例 6)

3-イソシアナートトリメトキシシラン 1 mol と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1 mol とを、錫触媒存在下 70℃、12 時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約 271、水素結合性官能基価は  $3.69 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  であった。

得られたアルコキシシラン化合物 5 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0052】

##### (比較例 1)

実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液のみを液晶表示素子用硬化性樹脂組成物とした。

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

#### 【0053】

## (比較例 2)

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

## 【0054】

## (比較例 3)

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3 重量部を、実施例 1 で作製した硬化性樹脂組成物原液 100 重量部に混合して、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を調製した。  
得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

## 【0055】

## (評価)

得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の接着性、耐湿接着性、及び、液晶表示素子の色むらを以下の方法で評価した。

結果を表 1 に示した。

## 【0056】

## (1) 接着性評価

液晶表示素子用硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  のポリマービーズ（積水化学工業社製、ミクロパール SP）3 重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とし、この少量をスライドガラスの中央部に取り、他のスライドガラスをその上に重ね合わせて押し広げた後、紫外線を  $50\text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度で 60 秒照射した。その後  $100^\circ\text{C}$ 、1 時間の加熱を行い、接着試験片を得た。得られた試験片について、テンションゲージを用いて接着強度を測定した。

## 【0057】

## (2) 耐湿接着性評価

接着性評価において作製したのと同様の接着片を  $120^\circ\text{C}$ 、2 気圧の飽和水蒸気下に 24 時間保存した後、テンションゲージを用いて接着強度を測定した。

## 【0058】

## (3) 色むら評価

得られた液晶表示素子についてシール部周辺の液晶に生じる色むらを目視にて観察し、以下の基準により評価を行った。

- ◎：色むらが全くない
- ：色むらがほとんどない
- △：少し色むらがある
- ×：色むらがかなりある

## 【0059】

【表 1】

|      | 接着性<br>(N/cm <sup>2</sup> ) | 耐湿接着性<br>(N/cm <sup>2</sup> ) | 色むら評価 |
|------|-----------------------------|-------------------------------|-------|
| 実施例1 | 392                         | 343                           | ◎     |
| 実施例2 | 451                         | 392                           | ◎     |
| 実施例3 | 353                         | 304                           | ◎     |
| 実施例4 | 363                         | 314                           | ◎     |
| 実施例5 | 402                         | 343                           | ◎     |
| 実施例6 | 441                         | 392                           | ◎     |
| 比較例1 | 216                         | 20                            | ◎     |
| 比較例2 | 392                         | 314                           | ×     |
| 比較例3 | 343                         | 294                           | ×     |

## 【0060】

(実施例7)

実施例1と同様にして得られた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合した後、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子（積水化学工業社製、ミクロパールAU-206）2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

## 【0061】

透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。

## 【0062】

得られた液晶表示素子について、色むら評価を同様に行い、上下導通材料部周辺の液晶に生じる色むらを目視にて観察したところ、色むらが全くなかった。また、導通性も良好であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0063】

本発明によれば、接着性、耐湿接着性、液晶非汚染性に優れた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子、更に詳細には、本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の成分が液晶材料中に溶出して液晶汚染を引き起こすことがないため、特に滴下工法による液晶表示素子の製造に最適な液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子を提供できる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 接着性、耐湿接着性、液晶非汚染性に優れた液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子、更に詳細には、本発明の液晶表示素子用硬化性樹脂組成物の成分が液晶材料中に溶出して液晶汚染を引き起こすことがないため、特に滴下工法による液晶表示素子の製造に最適な液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、液晶表示素子用上下導通材料、及び、それらを用いてなる液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 分子量が500以上のアルコキシシラン化合物を含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組成物、分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物を含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 6 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社